

## 明 細 書

## 積層体およびその製造方法

## 5     〔技術分野〕

本発明は、めっきが施された塊状重合成形体の積層体及びその製造方法に関する。

## 〔背景技術〕

10     従来より、ノルボルネン系モノマーなどの環状オレフィンモノマーを金型内で塊状重合させて得られる成形体は、様々な分野で利用されている。

更に成形体は、使用目的に応じて、外観や物性を改良するため、また、新たな機能を追加するため成形体表面にめっきを施す場合がある。樹脂成形体表面にめっきを施す場合、成形体とめっきとの密着性を確保するため、成形体表面を研磨  
15     するなどの物理エッチングや、エッチング液を用いた化学エッチングをするのが一般的である。エッチング液としては、活性の高いクロム酸化合物を含むものが広く用いられてきてきた。近年、環境安全性の観点から、過マンガン酸化合物を含むものが好まれて用いられるようになりつつある。

また、成形体とめっきとの密着性を良くすることに対する要求は年々高まって  
20     いる。密着性を向上させることを目的として、水酸化物、酸化物、ハロゲン化物又はオキソ酸塩などの無機フィラー存在下で、タングステンやモリブデンなどを触媒金属として含むメタセシス触媒を用いて、重合性モノマーを塊状重合させて射出成形品を得ることが提案（特開平８－２６９７８４号公報）されている。

## 25     〔発明の開示〕

本発明者らが、特開平８－２６９７８４号記載の実施例に従って成形体を形成したところ、無機フィラーにより触媒活性が低下するため、目的の成形体を得られない場合のあることがわかった。即ち、目的の成形体を得るには、触媒の種類との関係を考慮して、限られた種類のフィラーを選択する必要がある、またフィ

ラーの添加量についても最適化する必要があることが判った。さらに、重合条件の最適化により目的の成形体を得ることができても、これに対してめっき層を形成すると、高温環境条件下での密着性が低下し、めっきが成形体から剥離することが判った。

- 5      このような状況の中、本発明者らは、特開 2 0 0 2 - 2 9 3 8 9 1 号公報や特開 2 0 0 3 - 5 5 4 4 2 号公報に記載のルテニウム触媒を用いて、無機フィラー存在下に塊状重合すると、フィラーの存在による触媒活性の低下が起これにくく、フィラーの種類や添加量の設計の自由度が高まり、高度な要求に応じた成形体を得られることを見出した。そして、エッチング液として活性の低い過マンガン酸
- 10   化合物を含むものを用いた場合であっても、この成形体表面にめっき層を形成すると、成形体とめっき層との密着性に優れることを見だし、本発明を完成するに到った。

- かくして本発明によれば、環状オレフィンモノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体の表面に、めっき層が形成
- 15   された積層体が提供される。また、本発明によれば、環状オレフィンモノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体表面を、過マンガン酸化合物により化学エッチングした後、めっき触媒を付与し、無電解めっきを行うことを特徴とする前記積層体の製造方法が提供される。

20   〔発明を実施するための最良の形態〕

- 本発明で用いる成形体は、環状オレフィンモノマーを、無機フィラー及びメタセシス重合触媒としてのルテニウム触媒存在下に、塊状開環メタセシス重合させて得られるものである。重合に際しては、必要に応じて他の添加剤、例えば溶剤、活性化剤、遅延剤、連鎖移動剤、及びその他の有機成分を環状オレフィンモノマ
- 25   ーに添加して用いることができる。

本発明に用いる環状オレフィンモノマーは、分子内に脂環式構造を有するオレフィンである。脂環式構造は、炭素－炭素結合からなる芳香族以外の環構造であり、環の数からは、単環、多環、縮合多環、橋架け環及びこれらの組み合わせ多環などが挙げられる。また、環状オレフィン系モノマーは、炭素－炭素二重結合

を1つ以上有するものであるが、得られる積層体の、熱や光、湿気等の環境安定性の観点から、炭素-炭素二重結合を1つだけ有するものが好ましく、特に脂環式構造内に一つの炭素-炭素二重結合を有するのが好ましい。

- 脂環式構造を構成する炭素数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲である。

- 環状オレフィンモノマーとしては、例えば、ノルボルネン系モノマー、単環式炭化水素モノマーなどが挙げられる。これらの環状オレフィンモノマーはそれぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、環状オレフィンモノマーとして、脂環式構造を2つ有するモノマーと脂環式構造を4つ有するモノマーとを組み合わせる用いることが、得られる積層体のめっき層の密着性が優れることから好ましい。この場合、脂環式構造が2つのモノマー／脂環式構造が4つのモノマーの割合は、重量比で通常、5／95～95／5、好ましくは15／85～85／15、より好ましくは25／75～75／25である。

- ノルボルネン系モノマーはノルボルネン環構造を有する化合物であり、その例としては、ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類、及びベンゾインデン類などが挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、及びアリール基などの炭化水素基や、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、及びカルボン酸無水物基などの極性基によって置換されていてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、さらに別の二重結合を有していてもよい。

- このようなノルボルネン系モノマーの具体例としては、ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン（慣用名ノルボルネン）、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカー-3,7-ジエン（慣用名ジシクロペンタジエン）、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカー-3-エン（慣用名テトラシクロドデセン）、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカー-3-エン（慣用名エチルテトラシクロドデセン）、テトラシクロ[7.4.1<sup>10,13</sup>.0<sup>1,9</sup>.0<sup>2,7</sup>]トリデカー-2,4,6,11-テトラエン（慣用名メタノテトラヒドロ

フルオレン；MTF）など、及びまたこれらに極性基が結合したものが挙げられる。

単環式炭化水素モノマーは、脂環構造が一つの環状オレフィンモノマーであり、その例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3，4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-（2-メチルブチル）-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロヘプテン、及びビニルシクロヘキセンなどの単環のシクロアルケン；1，4-シクロヘキサジエン及び1，5-シクロオクタジエンなどの脂環式非共役ジエン；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、及び1，3-シクロオクタジエンなどの脂環式共役ジエン；などが挙げられる。

本発明においては、塊状重合により成形体を得るに際しては、上述の環状オレフィンモノマーを無機フィラー存在下で重合する。

本発明に用いる無機フィラーは、成形体中で、重合体と相分離して、いわゆる海島構造を形成できるものであれば特に制限されない。成形体とめっき層との密着性が優れることから、めっき前処理である化学エッチングに使用される化学エッチング剤（酸、アルカリあるいは酸化剤など）に溶解する又はこれにより分解される、無機粒子や金属粒子が無機フィラーとして好ましい。これらの無機フィラーは、着色剤；強度増加、難燃性向上、線膨張係数増加抑制などの改質効果を持つ改質剤；のような機能性添加剤として添加されるのが一般的である。成形体表面に位置する無機フィラーは化学エッチング剤により溶解又は分解され、成形体表面を粗化する機能を有し、成形体内部に位置する無機フィラーは、その意図された機能を発揮して成形体の性能を向上させる。

無機粒子としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、水酸化第一銅、水酸化第二銅、水酸化第一スズ、及び水酸化第二スズなどの金属水酸化物；酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化スズ、コージェライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）、及び酸化アンチモンなどの金属酸化物；塩化ナトリウム、臭化ナトリ

ウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化第一スズ、塩化第二スズ、クロロシラン、塩化アンモニウム、及び三塩化アンチモンなどの金属塩化物；硫酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、及び硫酸アンモニウムなどの金属硫酸塩；硝酸ナトリウム及び硝酸カルシウムなどの硝酸塩；リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウム、及びポリリン酸ナトリウムなどのリン酸塩；含水ケイ酸マグネシウム（タルク）、及び雲母などのケイ酸塩（鉱物）；アンチモン酸ナトリウムなどのアンチモン酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、及び炭酸カルシウムなどの炭酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウムなどの亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、及び次亜リン酸アンモニウムなどの次亜リン酸塩、亜リン酸ナトリウムなどの亜リン酸塩；次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、及び次亜臭素酸ナトリウムなどの次亜ハロゲン酸塩；チオ亜硫酸ナトリウムなどのチオ亜硫酸塩、及びチオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩；塩素酸ナトリウム、塩素酸カルシウム、及び臭素酸ナトリウムなどのハロゲン酸塩；亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カルシウム、及び亜臭素酸ナトリウムなどの亜ハロゲン酸塩；過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム、及び過臭素酸ナトリウム等の過ハロゲン酸塩；炭化ケイ素及び炭化硼素などの炭化物；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素などの窒化物；ガラス粉末、ガラス布、ガラス繊維、及びガラス不織布などのガラス材；カーボンブラック；  
20    などが例示される。

また、アルミニウムやニッケル、マグネシウム、銅、亜鉛、及び鉄などの金属粒子も無機フィラーとして用いることができる。

このような無機フィラーの中でも、金属水酸化物および金属酸化物が好ましく、前者では水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウム、後者では酸化ケイ素（シリカ）が特に好ましい。本発明において無機フィラーは、粒子状であることが好ましい。無機フィラーが粒子状である場合、走査型電子顕微鏡にて観察して、無機フィラーの粒子1000個の長径を計測し、得られた値の平均から算出される粒子の数平均粒径は0.001～100 $\mu$ m、好ましくは0.01～50 $\mu$ m、より好ましくは0.1～20 $\mu$ m、特に好ましくは0.5～10 $\mu$ mである。成

形態とめっき層との密着性が安定して良好となるからである。

無機フィラーの使用量は、環状オレフィンモノマー１００重量部に対して、通常１～５００重量部、好ましくは５～４００重量部、より好ましくは１０～３００重量部、特に好ましくは２０～２００重量部である。少なすぎると、成形体とめっき層との密着性が十分に良好ではなく、多すぎると逆に得られる積層体の強度低下などを引き起こすので、いずれも好ましくない。

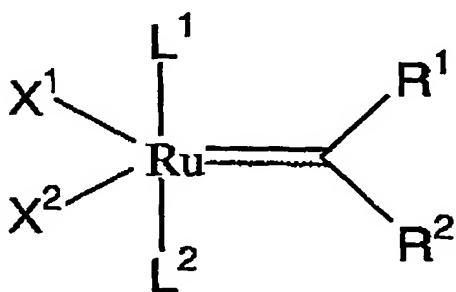
本発明に用いるルテニウム触媒は、ルテニウムを金属成分の主成分として含有する触媒であって、上述した環状オレフィンモノマーをメタセシス開環重合させることのできるものであれば特に限定されない。

- 10 ルテニウム触媒としては、ルテニウム原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなる錯体が挙げられる。

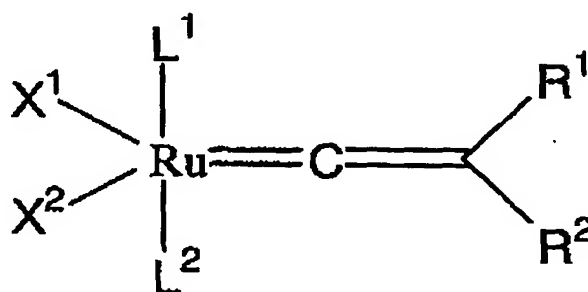
ルテニウム触媒としては、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため、成形体の生産性に優れる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、

- 15 大気下でも生産が可能であるので好ましい。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式（１）又は式（２）で表されるものが好ましい。



(1)



(2)

- 式（１）及び（２）において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同じであっても違っていてもよく、水素原子；、ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい、炭素数１～２０の炭化水素基；を表す。 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は、同じであっても違っていてもよく、任意のアニオン性配位

子を示す。

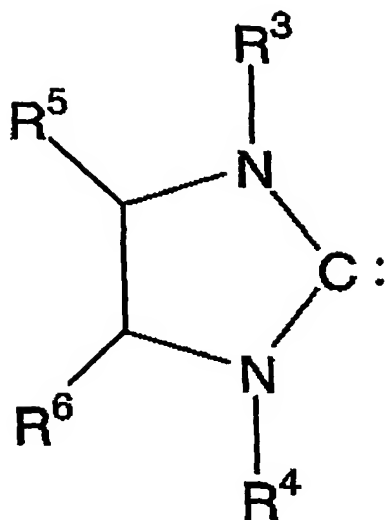
$L^1$ 、 $L^2$ は同じであっても違っていてもよく、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表し、いずれか一方は少なくともヘテロ原子含有カルベン化合物であることが好ましい。この場合、ルテニウム触媒の、重合反応速度の温度依存性が大きく、低温での保存安定性と高温での重合反応性が優れ、生産性良く成形体が得られる。

また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $L^1$ 及び $L^2$ は、任意の組み合わせで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

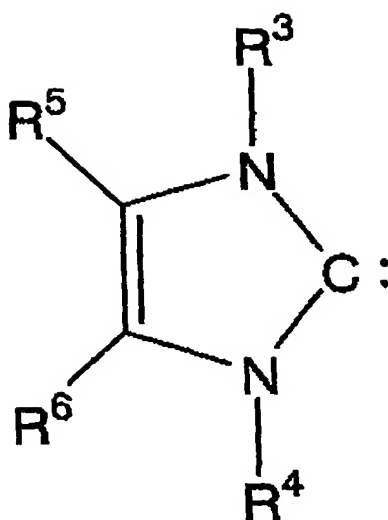
ヘテロ原子とは、炭素及び水素以外の原子であり、長周期型周期律表第15族及び第16族の原子が好ましく、その具体例としては、N、O、P、S、As、Se原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子が好ましく、N原子が特に好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基が結合していることが好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(3)又は式(4)で示される化合物が挙げられる。



(3)



(4)

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同じでも互いに違っていてもよく水素原子；ハロゲン原子；又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基；を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ は任意の組み合わせで互いに結合して環を形成していてもよい。)

前記式(3)及び(4)で表される化合物の具体例としては、1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ(1-アダマンチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1-シクロヘキシル-3-メシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチルオクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン、1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、及び1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデンなどが挙げられる。

また、前記式(3)及び式(4)で示される化合物のほかに、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N, N, N', N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、及び3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3-ジヒドロチ



アゾールー2-イリデンなどもヘテロ原子含有カルベン化合物としても用いることができる。

前記式(1)及び式(2)において、アニオン(陰イオン)性配位子 $X^1$ 、 $X^2$ は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、F、  
5 C l、B r、及びIなどのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基などを挙げる  
ことができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

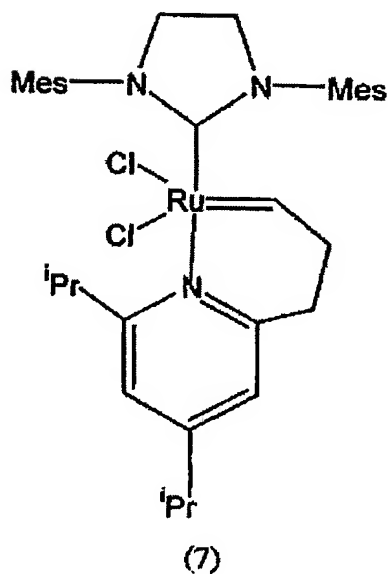
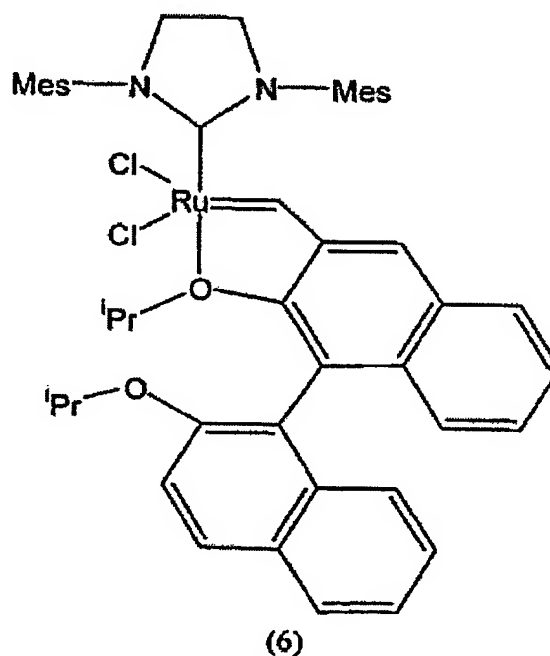
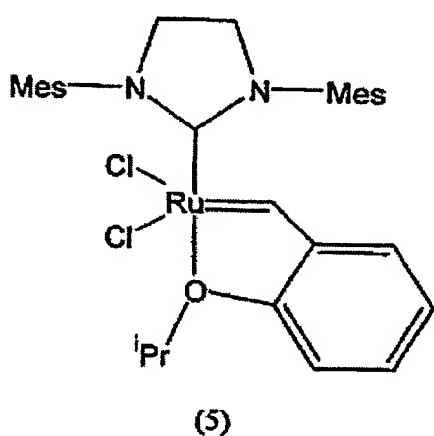
前記式(1)及び式(2)において、 $L^1$ 又は $L^2$ として用いる中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であれば  
10 いかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、及びチオシアネート類などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類、及びピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

15 前記式(1)で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチルー2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルーオクタヒドロベン  
20 ズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン[1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルー2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジ  
25 リデン(トリシクロヘキシルホスフィン)(1, 3, 4-トリフェニルー2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン)(エトキシメチレン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、及びベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデ

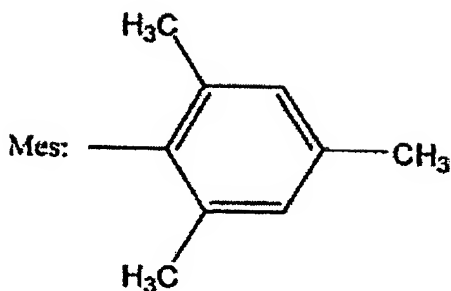
ン) ピリジニルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物；

- ベンジリデンビス (1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド及びベンジリデンビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物；などが挙げられる。

前記式(1)において、 $R^1$ と $L^1$ が結合している錯体化合物として、下記の(5)～(7)で表される化合物が挙げられる。



ここで、Mes基は式(8)で表される。



(8)

前記式(2)で表される錯体化合物としては、例えば、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (フェニルビニリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン) (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド、及びビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどが挙げられる。

これらのルテニウム錯体化合物は、例えば、Organic Letters, 第1巻, 953頁, 1999年、Tetrahedron Letters, 第40巻, 2247頁, 1999年などに記載された方法によって製造することができる。

ルテニウム触媒の使用量は、(触媒中のルテニウム原子：環状オレフィンモノマー) のモル比で、通常1：2,000～1：2,000,000、好ましくは1：5,000～1：1,000,000、より好ましくは1：10,000～1：500,000の範囲である。

ルテニウム触媒は必要に応じて、少量の不活性溶媒に溶解して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、及びn-ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、及びシクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、及びキシレンなどの芳香

族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、及びアセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素；などが挙げられる。これらの中では、ルテニウム触媒の溶解性に優れ工業的に汎用な、芳香族炭化水素、鎖状脂肪族炭化水素、及び脂環式炭化水素が好ましい。また、ルテニウム触媒の触媒活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを不活性溶剤として用いてもよい。

重合活性を制御する、又は重合反応率を向上させるなどの目的で、ルテニウム触媒に活性剤（共触媒）や遅延剤を併用することもできる。活性剤としては、アルミニウム、スカンジウム、スズ、チタン、及びジルコニウムの、（部分）アルキル化物、（部分）ハロゲン化物、（部分）アルコキシ化物及び（部分）アリー

10 ルオキシ化物などを例示することができる（ここで、「（部分）」は、これらの「化合物」の複数に分類される化合物となっていてよいことを意味する。）。

活性剤の具体例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウム、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、及びテトラアルコキシジルコニウムなどが挙げられる。

遅延剤は、モノマーよりややルテニウムに配位しやすい化合物であり、トリフェニルホスフィンなどを例示することができる。

20

活性剤や遅延剤の使用量は、使用する化合物や目的に応じて任意に設定されるが、（ルテニウム触媒中の金属原子：活性剤）のモル比で、通常、1：0.05～1：100、好ましくは1：0.2～1：20、より好ましくは1：0.5～1：10の範囲である。

25 活性剤は、いずれも前記環状オレフィンモノマーに溶解して用いることが好ましいが、目的とする積層体の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶媒に懸濁又は溶解させて用いることができる。

分子量を調節する目的で重合反応系に連鎖移動剤を添加することができる。

連鎖移動剤としては、例えば、炭素－炭素二重結合を有する化合物を用いるこ

とができる。その具体例としては、2-ビニルノルボルネンなどのビニルノルボルネン類；1-ヘキセン、2-ヘキセンなどの脂肪族オレフィン類；スチレン、ビニルスチレン、スチルベンなどの芳香族オレフィン類；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンなどの脂環式オレフィン類；エチルビニルエーテルなどの

5 ビニルエーテル類；メチルビニルケトンなどのビニルケトン類；酢酸アリル、アリルメタクリレートなどのエチレン性不飽和エステル類；などが挙げられる。これらの中で、ビニルノルボルネン類やビニルシクロヘキセンなどは連鎖移動剤であると同時に環状オレフィンモノマーでもあるが、主に連鎖移動剤として作用する。

- 10 連鎖移動剤の使用量は、前記環状オレフィンモノマーに対して、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%である。連鎖移動剤の使用量がこの範囲であるときに、成形体を効率よく得ることができる。

- 本発明では、更に成形体及び積層体の物性の改良を目的として架橋剤を添加することができる。架橋剤としては、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、アミノ基含有化合物、ルイス酸などが挙げられる。これらの架橋剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、カルボキシル基含有
- 15 化合物、酸無水物基含有化合物の使用が好ましく、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物の使用がより好ましく、有機過酸化物やジアゾ化合物などのラジカル発生剤又はエポキシ化合物の使用が特に好ましい。

- 本発明においては、上述した各成分の他に、有機フィラー、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などのその他の有機成分を環状オレフィンモノマーに添加す
- 20 ることができる。

有機フィラーとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体（SIS）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）、ブタジエンアクリ

ロニトリルゴム (NBR)、エチレンープロピレンージエンターポリマー (EPDM)、エチレンー酢酸ビニル共重合体 (EVA)、多硫系合成ゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、メラミン樹脂、尿素樹脂、及びグアナミン樹脂；硝酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、プロピオン酸セルロース、及びエチルセルロースなどのセルロース系樹脂；ポリリン酸メラミン塩、ポリリン酸メラム塩、ポリリン酸メレム塩、及びポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩などの塩；が挙げられる。その他の有機成分としては更に、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、及びアミン系酸化防止剤などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オギザニリド系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、及びベンゾエート系紫外線吸収剤などの光安定剤；などが挙げられる。

これらのその他の有機成分の使用量は、前記環状オレフィンモノマー100重量部に対して、通常0.001～100重量部である。

環状オレフィンモノマーと上述した成分とを含む反応液をまず調整してから塊状重合する。その反応液の調製法に制約はないが、例えば、環状オレフィンモノマーを含む液（以下、「モノマー液」という場合がある。）と、ルテニウム触媒を適当な溶媒に溶解若しくは分散させた溶液（触媒液）とを別々に調製し、反応させる直前に混合して調製する方法が挙げられる。この場合、無機フィラー及び各種添加剤はモノマー液に添加してもよいし、触媒液に添加してもよい。また、これらを、モノマー液と触媒液とを混合して得られる反応液に添加することもできる。

上述した反応液を塊状重合して成形体を得る方法としては、成型型に、モノマー液、ルテニウム触媒、及び必要に応じて連鎖移動剤等他の成分の所定量を含む反応液を注入して硬化させる反応射出成形法が挙げられる。

反応射出成形法に用いる成型型としては、従来公知の成型型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成型型を用いることができ、それら

の空隙部（キャビティー）に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。また、成形型の形状、材質、大きさなどは特に制限されないが、金属製の金型を使うことにより重合速度を速めることができる。重合速度が速いと、無機フ

5    イラーが成形体表面に多く集まるため、めっき前処理である化学エッチングによる成形体表面の粗化が容易であるので好ましい。

金型のキャビティー内へ反応液を注入して、塊状重合を進行させる。金型の温度は、好ましくは110～300℃、より好ましくは120～300℃であり、特に得られる成形体のT<sub>g</sub>より30℃以上、好ましくは50℃以上高い温度にするのが、化学エッチングでの成形体表面の粗化が容易である点から好ましい。

10

キャビティー内に反応液を充填する際の充填圧力（射出圧）は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.02～5MPaである。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われない傾向にあり、充填圧が高すぎると、成形型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型

15    締圧力は通常0.01～10MPaの範囲内である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常10秒～20分、好ましくは5分以内である。

本発明においては、このようにして得られた成形体の表面にめっき層を形成する。

めっき層の形成は、通常無電解めっきにより行い、必要に応じて更に電解めっきによってめっき層の厚みを増しても良い。

20

無電解めっき後、めっき層を加熱及び加圧することによって、成形体とめっき層との密着性を向上させることができる。

無電解めっきを施す場合、成形体の表面に、銀、パラジウム、亜鉛、コバルトなどのめっき触媒を付着させてから行なうのが一般的である。

めっきを成形体に付着させるにあたっては、めっき前処理をすることが一般的である。このような前処理としては、脱脂工程、化学エッチング工程、触媒付与工程、及び活性化工程等がある。本発明では、これらの前処理方法として一般的な方法が採用される。

25

脱脂工程では、成形体表面に付着している油脂性の汚れを、アルカリ脱脂、溶

剤脱脂、エマルジョン脱脂、電解脱脂、又は機械脱脂などの方法により除去して清浄にする。

化学エッチング工程では、過マンガン酸化合物、クロム酸化合物、又は塩化第二鉄化合物などを含む化学エッチング液を用いる。成形体を、過マンガン酸化合物を用いてエッチングすることにより得られる積層体が、めっき層との優れた密着性を示すので好ましい。過マンガン酸化合物を用いたエッチングの方法としては、具体的には過マンガン酸カリウム水溶液や過マンガン酸ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液を成形体と接触させた後、硫酸ヒドロキシアミンと硫酸との混合液などの酸性水溶液により中和還元処理する方法が挙げられる。

10 触媒付与工程及び活性化工程では、銀、パラジウム、亜鉛、コバルトなどの金属やこれらの塩や錯体を、水又はアルコール若しくはクロロホルムなどの有機溶媒に0.001～10重量%の濃度で溶解した液（必要に応じて酸、アルカリ、錯化剤、還元剤などを含有していてもよい）に浸漬した後、金属を還元することにより、成形体表面にめっき触媒を付着、活性化させる。

15 無電解めっきをする場合には、化学エッチングされた後、触媒付与工程に入る前の成形体表面に、めっき誘発物質を接触させる。めっき誘発物質は、公知のものを用いることができ、たとえば、導電性高分子又はその前駆体と水又は極性溶剤との混合物からなる導電性材料（特開2002-26014号公報）、可溶性パラジウム塩と水溶性の溶剤と水とからなる組成物（特開平7-131135号公報）、感光性パラジウム高分子キレート化合物を含有する材料（特開2000-147762号公報）、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、又はシアノ基などの金属原子や金属イオンにキレート結合可能な官能基を有する化合物や金属原子や、金属イオンとの配位能を有する複素環化合物などの、非共有電子対を有する化合物（WO03/072851公報）が挙げられる。これらの中でも、  
20 成形体との密着性の良好さから、非共有電子対を有する化合物が好ましい。好ましい非共有電子対を有する化合物としては、2-メチルイミダゾール及び1-(2-アミノエチル)-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；ピラゾール及び3-アミノ-4-シアノピラゾールなどのピラゾール類；1, 2, 4-トリアゾール及び2-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどのトリアゾール類；及  
25



び2-アミノトリアジンなどのトリアジン類；が挙げられる。

以上のような前処理を成形体に施した後、無電解めっき液の入っためっき浴に成形体を浸して無電解めっきを行う。無電解めっきの条件はめっき液に応じて設定すればよい。

- 5 無電解めっき法に用いる無電解めっき液に格別な制限はなく、公知の自己触媒型の無電解めっき液を用いることができる。例えば、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸、水素化硼素アンモニウム、ヒドラジン、及びホルマリンなどを還元剤とする無電解銅めっき液、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルーリンめっき液、ジメチルアミノボランを還元剤とする無電解ニッケルーホウ素めっき液、無電解パラジウムめっき液、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解パラジウムーリンめっき液、無電解金めっき液、無電解銀めっき液、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルーコバルトーリンめっき液等の無電解めっき液を用いることができる。また、これら無電解めっき浴にはめっき液の安定性、めっき析出の速度を制御する目的で、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸、クエン酸、及び酢酸などの公知の錯化剤、ホウ酸などの緩衝剤、苛性ソーダなどのpH調整剤などが適宜添加されていても良い。
- 10
- 15

上述のようにして成形体表面に形成されるめっき層の厚みに格別な制限はなく、めっき層が形成された積層体の用途に応じて任意に設定することができる。

- また、めっき層は、成形体表面全体を覆うように形成されたものであってもよいし、成形体表面に任意のパターン状に形成されたものであってもよい。
- 20

- パターン状にめっき層を形成する方法としては、（１）成形体の表面全面に無電解めっきを施した後、その上にめっきレジストを用いてレジストパターンを形成し、当該レジストパターンを介して電解めっきにより金属層を成長させ、次いで、レジストを除去し、さらにエッチング処理により不要な無電解めっき部分を除去して、パターン状のめっき層を形成する方法、及び（２）成形体の表面に所望のパターン状に無電解めっきを施して金属パターンを形成する方法が挙げられている。また、いずれの方法においても、必要に応じて、無電解めっきにより形成されためっき層の上に電解めっきにより、さらにめっき層を成長させてもよい。
- 25

（２）の方法において、上述しためっき誘発物質からなるイニシエータパターン

を形成し、このイニシエータパタンに沿ってめっきを施すと、容易に金属パタンを得ることができる（特開平7-263841号公報）。

イニシエータパタンを形成する好ましい方法としては、前述したようなめっき誘発物質を成形体表面に直接パタン状に付着させる方法が挙げられる。付着方法  
5 としては、めっき誘発物質を必要に応じて溶媒に溶解又は懸濁して、成形体表面に直接パタン状に付着させる方法が挙げられる。付着方法としては、液体を噴霧突出させるインクジェット方式、マスクを介して印刷するスクリーン印刷方式、及び直接液体を塗布するディスペンサ塗布方式など、公知の付着方法を挙げることができる。上述した好ましい非共有電子対を有する化合物をめっき誘発物質と  
10 して用いる場合、当該めっき誘発物質を、水；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類；アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン類；エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ類のような極性物質に溶解又は懸濁して用いることが好ましい。

上述したようなめっき誘発物質を用いると、めっき誘発物質の付着したところ  
15 に選択的に付与されるため、めっき誘発物質によってイニシエータパタンを形成した後、上述しためっき触媒を付与し、無電解めっきを行い、必要に応じてさらに電解めっきを行うことにより、パタン状のめっき層を成形体表面に形成することができる。

めっき後、成形体とめっき層との密着性を高めるため、アニール処理をすること  
20 ができる。これは、特に無機フィラー量が全環状オレフィンモノマー100重量部に対して70重量部以上、好ましくは80重量部以上である場合に著効を示す。アニール処理の温度は、重合して得られる成形体を構成する重合体のT<sub>g</sub>以上に加熱するのが通常であり、加熱温度の上限は、通常T<sub>g</sub>+200℃、好ましくはT<sub>g</sub>+150℃である。アニール処理時間は、通常1～120分、好ましくは  
25 は3～60分、より好ましくは5～45分である。

このようにして得られる積層体は、成形体が、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）、耐熱性、低吸水性、及び耐薬品性等の各種特性のほか、めっき層との密着性、絶縁信頼性および生産性に優れていることから、プリプレグ、プリント配線板、絶縁シート、層間絶縁膜、アンテナ基板などの電子部品材料やバンパーなど

の装飾めっきを有する成形体に好適に用いることができる。

### [実施例]

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例

5 中、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

#### (1) 重合転化性

重合転化率に基づき以下の基準で判断した。

◎ :  $C \geq 98\%$

○ :  $95\% \leq C < 98\%$

10 △ :  $92\% \leq C < 95\%$

× :  $P < 92\%$

尚、重合転化率は、熱重量分析 (TGA : 窒素雰囲気下、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $30^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ ) によって、成形体から発生するガス量を測定し、次式に従って算出した。

15 重合転化率 (C) =  $100 - (\text{ガス量} \times ((\text{無機フィラー配合重量} + \text{モノマー配合重量}) / (\text{モノマー配合重量}))$

#### (2) 密着性

めっき層が形成された平板状積層体について、JIS試験法C5012に従って成形体とめっき層との密着強度 (P) を測定した。密着強度の測定は、平板成形体を  $170^\circ\text{C} \times 30$  分のアニール処理をする前と後にそれぞれ行った。密着強度から、密着性を以下の基準で判断した。

◎ :  $P \geq 1.0 \text{ kN/m}$

○ :  $0.7 \text{ kN/m} \leq P < 1.0 \text{ kN/m}$

△ :  $0.4 \text{ kN/m} \leq P < 0.7 \text{ kN/m}$

25 × :  $P < 0.4 \text{ kN/m}$

#### (3) 絶縁信頼性

積層体を  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  に切断して得られた試験片を  $60^\circ\text{C} \times 95\% \text{ RH}$  の恒温恒湿槽に  $1000$  時間投入した後、試験前後での誘電正接の差異 (D) を求め、以下の基準で判断した。

◎ :  $D \leq 0.001$

○ :  $0.001 \leq D < 0.002$

△ :  $0.002 \leq D < 0.003$

× :  $D > 0.003$

- 5    なお、誘電正接はRFインピーダンス／マテリアル・アナライザ E4991A  
    (アジレント・テクノロジー社製)を用いて1GHzの値を測定した。

(4) 耐溶剤性

- 10    積層体を20mm×20mmに切断して得られた試験片を、室温にてトルエン  
    中に24時間浸漬した後の成形体の膨潤率(S)を $S(\%) = ((\text{浸漬後の成形体重量} - \text{浸漬前の成形体重量}) / \text{浸漬前の成形体重量}) \times 100$ の式にて算出し、  
    以下の基準で判断した。

◎ :  $D < 50\%$

○ :  $50\% \leq D < 100\%$

△ :  $100 \leq D < 150\%$

- 15    × :  $D \geq 150\%$ または溶解

〔実施例1〕

- 20    ベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシ  
    クロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド0.17部、トリフェニルホス  
    フィン0.26部を、トルエン3.67部に溶解させ、ルテニウム濃度0.05  
    モル／リットルのルテニウム触媒溶液を調製した。

- 25    次にテトラシクロドデセン(TCD)70部とノルボルネン(NB)30部か  
    らなる環状オレフィンの混合モノマーに対し、フェノール系酸化防止剤(商品名  
    イルガノックス1330、チバガイギー社製)を2部、他の有機成分としてスチ  
    レン-イソプレン-スチレン共重合体(SIS;クインタック3421、日本ゼ  
    オン社製)を6部、無機フィラーとしてシリカ(SO-E2、アドマテックス社  
    製)100部およびアルミネート系分散剤(AL-M、味の素社製)を1部、ビ  
    ニルトリメトキシシラン1部を添加し、遊星式攪拌機にて5分間攪拌した。得ら  
    れたモノマー液を10℃まで冷却した後、上記で調製したルテニウム触媒のトル  
    エン溶液0.4部(触媒量0.02mmol;塩素含量0.04mmol)を添

加し、遊星式攪拌機にて更に10秒間攪拌した後、200mm×200mm×2mmの空間容積を有し、200℃に加熱されたSUS製の金型内に速やかに注入した。注入時間は約3秒であり、金型内で3分間反応を行った。これらの一連の操作は窒素雰囲気下で行った。このようにして得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。

続いて、得られた平板成形体をKMnO<sub>4</sub>濃度が60g/リットルで、NaOH濃度が40g/リットルの水溶液に、70℃で5分間浸漬処理した。KMnO<sub>4</sub>浸漬処理後は、SnCl<sub>2</sub>濃度が30g/リットルで、HCl濃度が300ml/リットルの水溶液に室温で5分間浸漬処理して中和し、平板成形体の表面に粗化凹凸形状を形成した。次に、PdCl<sub>2</sub>を含む無電解めっき用触媒であるHS-202B（日立化成工業株式会社製）に、室温で10分間浸漬処理し、水洗し、無電解めっきであるL-59めっき液（日立化成工業社製）に70℃で30分間浸漬し、さらに硫酸銅電解めっきを行って、平板状成形体表面に厚さ20μmのめっき層を形成し平板状積層体を得た。次に得られた平板状積層体をイナートオープンにて170℃で30分間アニールし、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

#### [実施例2]

他の有機成分としてSISを添加しないこと以外は、実施例1と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。また、実施例1と同様の処方でめっき層を形成し平板状積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

#### [実施例3]

無機フィラーを水酸化アルミニウム（ハイジライトH-34、昭和電工社製）に代えること以外は、実施例2と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。また、実施例1と同様の処方でめっき層を形成し平板状積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

#### [実施例4]

環状オレフィンモノマーをテトラシクロドデセン（TCD）100部のみとす

ること以外は、実施例 2 と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表 1 に示した。また、実施例 1 と同様の処方でめっき層を形成し平板状積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表 1 に示した。

5    〔実施例 5〕

環状オレフィンモノマーをジシクロペンタジエン（DCP）100部のみとすること以外は、実施例 2 と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表 1 に示した。また、実施例 1 と同様の処方でめっき層を形成し平板積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表 1 に示した。

10   〔実施例 6〕

シリカの量を 50 部にして、金型温度 200℃を 150℃に代える以外は、実施例 5 と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表 1 に示した。また、実施例 1 と同様の処方でめっき層を形成し平板積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表 1 に示した。

15   〔比較例 1〕

触媒をトリシドデシルアンモニウムモリブデート 10 mM に代え、更に触媒の活性化剤としてジエチルアルミニウムクロライド 46 mM（塩素含量 4.6 mmol）と 1, 3-ジクロロ-2-プロパノール 46.9 mM とを添加したこと以外は実施例 1 と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表 1 に示した。また、実施例 1 と同様の処方でめっき層を形成し平板積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表 1 に示した。

25   〔比較例 2〕

モノマーをジシクロペンタジエン 100 部にして、金型温度を 150℃に代える以外は、比較例 1 と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表 1 に示した。また、実施例 1 と同様にしてめっき層を形成し平板積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した

結果を表－１に示した。

〔比較例３〕

他の有機成分としてＳＩＳを添加しないこと以外は比較例２と同様にして平板状成形体を得た。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表－１に示した。また、実施例１と同様にしてめっき層を形成し平板積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表－１に示した。

〔比較例４〕

無機フィラーを、水酸化アルミニウム（ハイジライトＨ－３４、昭和電工製）に代えること、及び金型温度を２００℃にすること以外は比較例３と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表－１に示した。また、実施例１と同様にしてめっき層を形成し平板積層体を得て、アニール前後での密着強度を測定した結果を表－１に示した。

(表-1)

		組成				成形温度 (°C)	評価				
		触媒金属	モノマー  (部)	無機フィラー  (部)	他の有機成分  (部)		重合転化性	密着性		絶縁信頼性	耐溶剤性
								アニール前	アニール後		
実施例	1	Ru	TCD/NB (70/30)	SiO <sub>2</sub> (100)	SIS (6)	200	◎	◎	◎	◎	◎
	2	Ru	TCD/NB (70/30)	SiO <sub>2</sub> (100)		200	◎	◎	◎	◎	◎
	3	Ru	TCD/NB (70/30)	Al(OH) <sub>3</sub> (100)		200	◎	◎	◎	◎	◎
	4	Ru	TCD (100)	SiO <sub>2</sub> (100)		200	○	○	◎	◎	◎
	5	Ru	DCP (100)	SiO <sub>2</sub> (100)		200	○	○	○	○	○
	6	Ru	DCP (100)	SiO <sub>2</sub> (50)		150	○	○	△	○	○
比較例	1	Mo	TCD/NB (70/30)	SiO <sub>2</sub> (100)	SIS (6)	200	△	×	×	×	×
	2	Mo	DCP (100)	SiO <sub>2</sub> (100)	SIS (6)	150	△	×	×	×	×
	3	Mo	DCP (100)	SiO <sub>2</sub> (100)		150	×	△	×	×	×
	4	Mo	DCP (100)	Al(OH) <sub>3</sub> (100)		200	×	△	×	×	×

- 表-1に示す様に、本発明（実施例1～実施例6）の積層体では、過マンガン酸エッチングで優れためっき層と成形体との密着性が得られ、また高い絶縁信頼性と耐溶剤性を示していることが判る。更に、ジシクロペンタジエンのような炭素-炭素二重結合を2つ有するモノマーを用いた場合（実施例5）に比べて、炭素-炭素二重結合が一つであるテトラシクロドデセンを用いた場合（実施例4）の方がアニール処理後の密着性、絶縁信頼性、耐溶剤性に優れることが判る。また、脂環式構造を2つ有するモノマーであるノルボルネンと、脂環式構造を4つ有するモノマーであるテトラシクロドデセンとを用いた場合には、全ての特性に



優れることが判る（実施例 1 ～ 3）。

一方、モリブデン系触媒を用いると、重合転化性が低く、過マンガン酸エッチングでの密着性が劣り、重合転化率が低いために絶縁信頼性や耐溶剤性が劣ることが判る（比較例 1 ～ 4）。

## 請求の範囲

1. 環状オレフィンモノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体の表面に、めっき層が形成された積層体。

5

2. ルテニウム触媒がルテニウムカルベン錯体である請求の範囲第1項記載の積層体。

10 3. 無機フィラーが金属水酸化物又は金属酸化物である請求の範囲第1項記載の積層体。

4. 環状オレフィンモノマーが、二重結合を1つだけ含むものである請求の範囲第1項記載の積層体。

15 5. 塊状重合が連載移動剤存在下で行なわれたものである請求項1記載の積層体。

6. 成形体が、110℃以上の金型内で形成されたものである請求の範囲第1項記載の積層体。

20 7. 成形体が、反応射出成形法によって塊状重合して得られたものである請求の範囲第1項記載の積層体。

8. めっき層が、無電解めっきにより形成されたものである請求の範囲第1項記載の積層体。

25

9. 環状オレフィンモノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体表面を、過マンガン酸化合物により化学エッチングした後、めっき触媒を付与し、無電解めっきを行うことにより、表面にめっき層が形成された積層体を製造する方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009369

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, C08G61/08, B29C45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-326434 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims; Par. No. [0032] (Family: none)	1-9
Y	JP 8-269784 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-338664 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. No. [0031] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 October, 2004 (01.10.04)Date of mailing of the international search report  
19 October, 2004 (19.10.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## PCT/JP2004/009369

Relevant to claim No.

1-9

1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B27/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00、C08G61/08、B29C45/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-326434 A (日本ゼオン株式会社) 200 1. 11. 22 特許請求の範囲、【0032】 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 8-269784 A (日本ゼオン株式会社) 1996. 1 0. 15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 2002-338664 A (日本ゼオン株式会社) 200 2. 11. 27 特許請求の範囲、【0031】 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.10.2004

国際調査報告の発送日

19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4 S

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)